

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-123868

(43)Date of publication of application : 16.05.1989

(51)Int.Cl.

C09B 67/50
G03G 5/06

(21)Application number : 62-282199

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1987

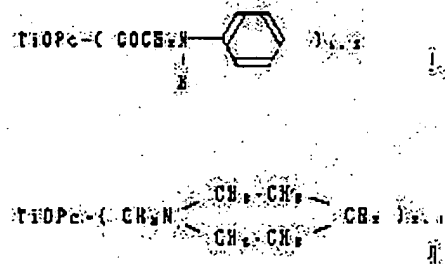
(72)Inventor : ENOKIDA TOSHIO

(54) QUASI-NONCRYSTALLINE TITANIUM PHTHALOCYANINE COMPOUND, ITS PRODUCTION AND ELECTROPHOTOGRAPHIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above compound which can give a specified X-ray diffraction pattern and is suitable as a charge generator of a highly sensitive electrophotographic material, by adding a specified phthalocyanine derivative to a titanium phthalocyanine compound and treating the mixture to convert into pigment.

CONSTITUTION: A titanium phthalocyanine compound (e.g., oxytitanium phthalocyanine) is mixed with a phthalocyanine derivative in which the benzene rings of the phthalocyanine molecule are substituted (e.g., formula I or II, wherein Pc is phthalocyanine). This mixture is treated by an acid pasting or acid slurry process. In this way, a quasi-noncrystalline titanium phthalocyanine compound which can give an X-ray diffraction pattern having broad X-ray diffraction peaks at Bragg angles ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 6.9° , 15.5° , 23.4° and 25.5° . By using this compound as a charge generator, an electrophotographic material excellent in exposure sensitivity characteristics, etc., can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平1-123868

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月16日

C 09 B 67/50
G 03 G 5/06

3 7 1

Z-7433-4H
7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全14頁)

⑭ 発明の名称 準非結晶性チタニウムフタロシアニン化合物、その製造方法および
それを用いた電子写真感光体

⑯ 特 願 昭62-282199

⑰ 出 願 昭62(1987)11月10日

⑱ 発 明 者 榎 田 年 男 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会
社内

⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会 東京都中央区京橋2丁目3番13号
社

明 細 書

1. 発明の名称

準非結晶性チタニウムフタロシアニン化合物、そ
の製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. X線回折図において、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 6.9° 、 15.5° 、 23.4° および 25.5° にブロードなX線回折ピークを示す準非結晶性のチタニウムフタロシアニン化合物。

2. チタニウムフタロシアニン化合物およびフタロシアニン分子のベンゼン核に置換基を有するフタロシアニン誘導体をアシッドベースティングまたはアシッドスラリーを行うことを特徴とする上記準非結晶性のチタニウムフタロシアニン化合物の製造方法。

3. 導電性支持体上に、電荷発生剤および電荷移動剤を使用してなる電子写真感光体において、電荷発生剤が、X線回折図において、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 6.9° 、 15.5° 、 23.4° および 25.5° にブロードなX線回折ピークを示す準非結晶性のチタニウムフタロシアニン化合物であることを

特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、中心金属としてチタニウムを含有する準非結晶性のフタロシアニン化合物およびその製造方法に関し、さらには、それを電荷発生剤として用いた優れた露光感度特性、分光感度を有する電子写真感光体に関する。

(従来技術)

従来、電子写真感光体の感光体としては、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムおよびテルルなどの無機光導電体を用いたものが主として使用されて来た。近年、半導体レーザーの発展は目覚ましく、小型で安定したレーザー発振器が安価に入手出来るようになり、電子写真用光源として用いられ始めている。しかし、これらの装置に短波長光を発振する半導体レーザーを用いるのは、寿命、出力等を考えれば問題が多い。従って、従来用いられて来た短波長領域に感度を持つ材料を半導体レーザー用に使うには不適当であり、長波長領域(780nm 以

上)に高感度を持つ材料を研究する必要が生じて来た。最近是有機系の材料、特に長波長領域に感度を持つことが期待されるフタロシアニンを使用し、これを積層した積層型有機感光体の研究が盛んに行なわれている。例えば、二価のフタロシアニンとしては、 ϵ 型銅フタロシアニン(ϵ -CuPc)、X型無金属フタロシアニン(X-H₂Pc)、r型無金属フタロシアニン(r-H₂Pc)が長波長領域に感度を持つ。三価、四価の金属フタロシアニンとしては、クロロアルミニウムフタロシアニン(A₂PcCl)、クロロアルミニウムフタロシアニクロライド(Cl₂A₂PcCl)、オキソチタニウムフタロシアニン(TiOPc)またはクロロインジウムフタロシアニン(InPcCl)を蒸着し、次いで可溶性溶媒の蒸気に接触させて長波長、高感度化する方法(特開昭57-39484号、特開昭59-166959号公報)、第IV族金属としてTi、SnおよびPbを含有するフタロシアニンを各種の置換基、誘導体またはクラウンエーテルなどのシフト化剤を用いて長波長処理をする方法(特願昭59-36254号、特願昭59-204045号)に

しい画像を得ることや安定性のある感光体を得ることは出来なかった。

例えば特開昭59-49544号、特開昭59-166959号公報に示されているX線回折図から明らかなように、使用されているオキソチタニウムフタロシアニンは光吸収効率が十分でなく、電荷発生層のキャリア発生効率の低下、電荷移動層へのキャリアの注入効率の低下、さらには、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像安定性などの電子写真諸特性を十分満足していない欠点があった。

また、特開昭61-109056号、特開昭61-171771号およびUSP4,664,997により、熱水処理した後、N-メチルピロリドン処理して精製したチタンフタロシアニン化合物とバインダポリマーを含む電荷発生層を設けた電子写真感光体は、N-メチルピロリドンによる熱態処理の前後に使用されるアルコール類およびエーテル類は極性が強いので、精製工程中チタンフタロシアニン化合物の結晶粒子は強固に凝集し、その後の精製は困難になる。合成時に生成する酸類、中間不純物は凝集

より、長波長領域に感度を得ている。

特開昭59-166959号公報記載の、基板上にオキソチタニウムフタロシアニンまたはインジウムクロロフタロシアニンを蒸着し、次いで、可溶性溶媒の蒸気に接触させることにより作成した電荷発生層を設けた電子写真感光体は、蒸着層を結晶化するため、膜厚が不均一になり電子写真諸特性低下および画像欠陥を引き起す。また、特開昭59-49544号公報記載の、オキソチタニウムフタロシアニンを使用して電荷発生層を作成し、その上に2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを原料とするポリエステルを主成分とする電荷移動層を設けた電子写真感光体は、残留電位が高く、使用方法に制約が多い。

従来、公知のオキソチタニウムフタロシアニンは、強固に凝集した塊状粒子であり、凝集した粒子間に含まれる不純物が多く、結晶化の際に必ず結晶成長するため、また顔料粒子径が大きいなどのために、それらを用いて蒸着および分散塗布された電荷発生層は、均一性および分散安定性を欠いていた。それにより、均質な電荷発生層を得ることが難しく、美

粒子の中や表面に残りやすく、そのために次の工程で使用されるN-メチルピロリドンは分解し、反応を起こし電気的諸特性は低下せざるを得ない。

これらの場合光吸収効率が十分でなく、電荷発生層のキャリア発生効率の低下、電荷移動層へのキャリアの注入効率の低下、さらには、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像安定性などの電子写真諸特性を十分満足していない欠点があった。

プリンター用のデジタル光源として、LEDも実用化されている。可視光領域のLEDも使われているが、一般に実用化されているものは、650nm以上、概率的には660nmの発振波長を持っている。アゾ化合物、ペリレン化合物、セレン、酸化亜鉛等は、650nm前後で十分な光感度を有するとは言えない。従来までに報告されているオキソチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤に用いた電子写真感光体の最大感度波長は780~830(nm)のみにあり、600~700(nm)の感度は低くなり、LED用感光体としては不十分であった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、優れた露光感度特性、分光感度に加えて、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、および画像安定性を有する電子写真感光体を得ることにある。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明は、X線回折図上にブロードなX線回折ピークを有する準非結晶性のチタニウムフタロシアニン化合物およびその製造方法である。さらに詳細に言えば、X線回折図上にCuK α 線を用いてブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 6.9° 、 15.5° 、 23.4° および 25.5° にブロードなX線回折ピークを有する準非結晶性のチタニウムフタロシアニン化合物であり、電荷発生剤および電荷移動剤を使用してなる電子写真感光体において、電荷発生剤が該チタニウムフタロシアニン化合物である電子写真感光体により前記の目的を達成した。本発明で使用されるチタニウムフタロシアニン化合物は、いずれの置換基、置換基数を有していても良い。また、準非結晶性であれば単独または二種類以上の化学構造式を示すチタニウムフタロシアニン化合物の混合物であっ

ても良い。

従来報告されている結晶性粗大粒子を電荷発生層に含有した電子写真感光体は、光吸収効率の低下により、キャリア発生数が増加し光感度が低下する。また電荷発生層が不均一のため電荷輸送層に対するキャリアの注入効率も低下し、その結果、静電特性としては、インダクション現象が起きたり、表面電位が低下したり、繰り返し使用時の電位安定性が劣る等の感光体の感度上好ましくない現象が生じる。また、画像としても均質性を欠き、微小な欠陥を生じる。

電荷発生層として使用されるオキソチタニウムフタロシアニンは、 $\lambda = 1.5418$ (Å, U.) のCuK α の放射線を用いて 2θ ($\pm 2^\circ$) = 9.2° 、 13.1° 、 20.7° 、 26.2° および 27.1° (θ はブラッグ角)にX線回折ピークを持つもの(特開昭59-49544号)、 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 12.6° 、 13.0° 、 25.4° 、 26.2° および 28.6° にX線回折ピークを持つもの(特開昭59-166959号)、 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° および 28.7° にX線回折ピークを持つ α 型(特

開昭61-239248号)、 $2\theta = 9.3^\circ$ 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° および 27.1° にX線回折ピークを持つ β 型(特開昭62-67094号; USP 4,664,997号)が公知であるが、これらは結晶型のオキソチタニウムフタロシアニンであり、それぞれの方法で合成および溶剤で精製された材料は前記記載の理由で問題が多く、高品位の感光体であるとは言い難い。また、クルード(粗製物)をアシッドベースティングして得られたオキソチタニウムフタロシアニンをアモルファスと表現した特許(特開昭62-229253号)もあるが、添加物、フタロシアニン誘導体を加えずにアシッドベースティングした結晶はブラッグ角度の 7.5° 、 16.3° および 25.3° にX線回折ピークを有しているため、 α 型の低結晶物であり、 $700 \sim 800$ nmの分光感度に比べて 600 nmの感度は劣っている。本発明の準非結晶型を電荷発生剤として用いた感光体は、以上に示したオキソチタニウムフタロシアニンに比べて光露光時の感度が良く、分光感度も $600 \sim 850$ (nm)の範囲ではば一定の良好

な値を示す。

以下に本発明の準非結晶型のチタニウムフタロシアニン化合物の製造方法を示す。

一般的にフタロシアニンは、フタロジニトリルと金属塩化物とを加熱融解または有機溶媒存在下で加熱するフタロジニトリル法、無水フタル酸を尿素および金属塩化物と加熱融解または有機溶媒存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、ジリチウムフタロシアニンと金属塩を反応させる方法があるが、これらに限定されるものではない。また有機溶媒としては、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエンなどの反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。すなわち、本発明のチタニウムフタロシアニン化合物は、例えばフタロジニトリルとチタニウム化合物(望ましくは副生成物が少なく低価格である四塩化チタンを)上記の有機溶媒中、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱攪拌して合成すること

が出来る。また、フタロジニトリルの代りに、ジイミノイソインドリンなどのインドリン系化合物、もしくは、1-アミノ-3-イミノイソインドレニンなどのインドレニン系化合物を使用することも出来、チタニウム化合物も、四塩化チタンに限らず、三塩化チタン、四臭化チタンなどであっても良い。

本発明で使用するチタニウムを含有するフタロシアニン化合物は、モザーおよびトーマスの「フタロシアニン化合物」(Moser and Thomas "Phthalocyanine Compounds")等の公知方法および前記の適切な方法によって得られた合成物を酸、アルカリ、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ビリジン、キノリン、スルホラン、 α -クロロナフタレン、トルエン、ジオキサソ、キシレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロプロパン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルホルムアミド等により精製して得られる。精製法としては洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、および熱蒸餾法などがある。また、昇華精製することも

可能である。精製方法は、これらに限られるものではなく、未反応物、反応副生成物および不純物を取り除く作用であればいずれでも良い。

なお、本発明に係わるチタニウムフタロシアニン化合物とは、主としてTiOを中心核とするフタロシアニン化合物である。但し、TiCl₂、TiBr₂等を中心核とするものを出発材料として使用することができるが、種々の処理によって簡単に中心核がTiOとなるためにTiCl₂、TiBr₂等を中心核とするものは安定して得にくい。また、チタニウムフタロシアニン化合物として、低ハロゲン化チタニウムフタロシアニン化合物であってもよい。

以上の方法で得られたチタニウムフタロシアニン化合物は、結晶型であり、充分な感度および諸特性を有するものではない。従って、さらに結晶転移工程を加えて目的の非結晶型および準非結晶型を得ることが出来る。準非結晶型チタニウムフタロシアニン化合物は、以下の工程で製造される。すなわち、前記工程で作製した結晶型のチタニウムフタロシアニン化合物に、フタロシアニン分子に置換基を有するフタロシアニン誘導体(または金属酸化物)を添

加した後に、アシッドベースティングまたはアシッドスラリー法により処理を行う。

アシッドベースティング法、アシッドスラリー法は、従来より知られている硫酸等の強酸を用いる顔料化法である。粗顔料(crude pigment)をやや大量の濃硫酸等に溶解して処理するのがアシッドベースティング法であり、顔料を溶解するには不十分な量と濃度の硫酸等で処理する方法がアシッドスラリー法である。

得られた準非結晶型のチタニウムフタロシアニン化合物は、溶剤処理や湿式磨砕法により結晶成長が促進される。すなわち、準非結晶型のチタニウムフタロシアニン化合物は、X線回折図上にCuK α 線を用いて、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 6.9° 、 15.5° 、 23.4° および、 25.5° にブロードなX線回折ピークを有しているが、結晶成長が促進されると各ブラッグ角度のピーク強度が大きくなり結晶化する。この角度にX線回折ピークを持つチタニウムフタロシアニン化合物は、新規な結晶を有する化合物であり、従来報告されているオキソチタニウムフタロシアニンに比べて、電荷発生剤として使用

した場合に極めて優れた電子写真特性が得られるが、準非結晶型の方が感光体としての塗工性、感度等の諸特性において更に優れていることがわかった。

フタロシアニン分子に置換基を有するフタロシアニン誘導体を、上記工程中に使用することにより低結晶性が促進される。すなわち、置換基を有するフタロシアニン分子を、フタロシアニンの配向中に加えることにより、結晶性を低下させ、低結晶性を促進するのである。フタロシアニン誘導体は、中心にチタニウム(TiO)を配位したものが望ましいが、無金属または銅、ニッケル、コバルト、アルミニウム、ガリウム、バナジウム等金属または金属の酸化物もしくは塩化物を中心核としたもののいずれでも良い。

また、置換基としては、アミノ基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、メルカプト基、ハロゲン原子などがあり、さらにスルホン基、カルボン酸基、またはそれらの金属塩、アンモニウム基、アミン塩などを比較的簡単な置換基として例示することができる。さらに、ベンゼン核にアルキレン基、スルホニル基、カルボニル基、イミノ基などを介し

て種々の置換基を導入することができ、これらは、従来フタロシアニン顔料の技術的分野において凝集防止剤、結晶成長防止剤あるいは結晶転移防止剤として公知のもの（例えばUSP 4088507号）を使用することができる。

また、結晶性を低下させるためには、フタロシアニン誘導体に代えて、フタロシアニン系窒素同構体でも良く、各種のポルフィン類、例えばフタロシアニンのベンゼン核の一つをキノリン核に置き換えたテトラビリジノポルフィラジンでも良い。またフタロシアニン系に限らず、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素などの無機化合物を加えて結晶の配向を低下させることも出来る。チタニウムフタロシアニン化合物とフタロシアニン分子に置換基を有するフタロシアニン誘導体（フタロシアニン系窒素同構体や無機化合物でも良い）の混合割合は、置換基の種類やチタニウムフタロシアニン化合物の結晶状態などによって異なるが、望ましくは100/50（重量比）～100/0.1（重量比）が良い。

また、組成時に置換基を有する結晶性チタニウムフタロシアニン化合物を作製し、フタロシアニン

誘導体の混合割合を減らす、または混合することなしに本発明のチタニウムフタロシアニン化合物を得ることも出来る。

本法により得られた、ブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.9° 、 15.5° 、 23.4° および、 25.5° にブロードなX線回折ピークを有する準非結晶性のチタニウムフタロシアニン化合物は、アシッドベーススティング法やアシッドスラリー法等の化学的処理方法により作製されるが、得られた粒子は均一ではなく $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が含まれている。従って、電荷発生層の塗工性を向上すること、および安定的に高感度を得ることを目的として、粒子を均一にする工程が必要である。すなわち、チタニウムフタロシアニン化合物の化学的処理直後の粒子、または処理後にTHFやアセトン等の溶剤により結晶を整えた粒子を機械的磨砕法により、歪力やせん断力を加えて調整される。

使用される装置としては、ニーダー、パンバリーミキサー、アトライター、エッジランナーミル、ロールミル、ボールミル、サンドミル、SPBXミル、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、ジョー

クラッシャー、スタンプミル、カッターミル、マイクロナイザー等があるが、これらに限られるものではない。

使用される分散メディアとしては、例えば、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナボール、ジルコニアボール、鋼球、フリント石が挙げられるが、必ずしも必要ではない。

また、必要があれば、食塩やほう硝等の磨砕助剤を使用することも可能である。粒子の調整は歪力やせん断力が試料に最も効率良く加わる乾式法、または粒子の均一調整の容易な湿式法が選択される。湿式法は、磨砕時に液状の溶剤を使用する。例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール系溶剤、カルピトール系溶剤、セロソルブ系溶剤、ケトン系溶剤、エステルケトン系溶剤等の中から1種以上選択される。

また、フタロシアニン分子に置換基を有するフタロシアニン誘導体は、アシッドベーススティングやアシッドスラリー法などの化学的処理の前に混合しても良いし、化学的処理後に混合して機械的磨砕して

も良い。

本発明により得られたチタニウムフタロシアニン化合物を用いた電荷発生層は、光吸収効率の大きな均一層であり、電荷発生層中の粒子間、電荷発生層と電荷移動層の間、電荷発生層と下引き層または導電性基板の間の空隙が少なく、繰り返し使用時での電位安定性、明部電位の上昇防止等の電子写真感光体としての特性、および、画像欠陥の減少、耐刮性等、多くの要求を満足する電子写真感光体を得ることができる。

n型感光体は、導電性基板上に、下引き層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層し作成される。またp型感光体は、下引き層上に電荷移動層、電荷発生層の順に積層したもの、または、下引き層上に電荷発生剤と電荷移動剤とを適当な樹脂と共に分散塗工し作成されたものがある。両感光体ともに必要があれば表面保護およびトナーによるフィルミング防止等の意味でオーバーコート層を設けることも出来る。また、下引き層は、必要がなければ除くことが出来る。

本発明のチタニウムフタロシアニン化合物は、前

記各種感光体についてすべて好適に用いられる。また、電荷発生層は、チタニウムフタロシアニン化合物と樹脂とを適切な溶媒とで分散塗工して得られるが、必要であれば、樹脂を除いて溶媒のみで分散塗工しても使用出来る。

また電荷発生層を蒸着により得ることは公知であるが、本発明により得られた材料は、微小な一次粒子まで処理され、準非結晶化されているので、また粒子間に存在した不純物が除去されるためにきわめて効率良く蒸着することが出来、蒸着用材料としても有効である。

感光体の塗工は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター装置を用いて行ない、乾燥は、40～200℃、10分～6時間の範囲で静止または送風条件下で行なう。乾燥後膜厚は0.01から5ミクロン、望ましくは0.1から1ミクロンになるように塗工される。

電荷発生層を塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては広範な絶縁性樹脂から選択でき、

レン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ、などのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、およびジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が用いられる。蒸着法により電荷発生層を形成することも出来、 10^{-3} ～ 10^{-6} Torr程度の真空下で蒸着し、膜厚は0.01から5ミクロン、望ましくは0.05から0.5ミクロンが良い。

電荷移動層は、電荷移動剤単体または結着剤樹脂に溶解分散させて形成される。電荷移動物質としては電子移動物質と正孔移動性物質があり、電子移動物質としては、クロルアニル、プロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2、

またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン樹脂、ポリ塩化ビニル、塩ビ酸ビ共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、100重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。またこれらの樹脂は、1種または2種以上組合せて用いても良い。これらの樹脂を溶解する溶剤は樹脂の種類によって異なり、後述する電荷発生層や下引き層を塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的にはベンゼン、キシ

4、7-トリニトロ-9-フルオレノン、2、4、5、7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2、4、7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2、4、5、7-テトラニトロキサントン、2、4、8-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質やこれら電子吸引物質を高分子化したもの等がある。

正孔移動物質としては、ビレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、P-ピロリジノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-エチル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-

メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-プロピル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン, 2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1', 1'-ジフェニルヒドラゾン, 9-エチルカルバゾール-3-カルボキサルデヒド-1'-メチル-1'-フェニルヒドラゾン, 1-トリル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキサルデヒド-1', 1'-ジフェニルヒドラゾン, 1,3,3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン, P-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンゾチアゾリノン-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類, 2,5-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール, 1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-[キノリル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-[ビリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-(6-メトキシ-ビリジル(2))-3-(P-ジエチルアミ

ノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-[ビリジル(3)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-[レビジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-[ビリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-[ビリジル(2)]-3-(α -メチル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン, 1-フェニル-3-(α -ベンジル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)-6-ピラゾリン, スピロピラゾリンなどのピラゾリン類, 2-(P-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾオキサゾール, 2-(P-ジエチルアミノフェニル)-4-(P-ジエチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合

物, 4, 4-ビス[2-(4-ジエチルアミノフェニル)ビフェニル, α -フェニル-4-N, N-ジフェニル-アミノ-スチルベン等のスチルベン系化合物, 2-(P-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチゾール等のチアゾール系化合物, ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物, 1,1-ビス(4-N, N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン, 1,1,2,2-テトラキス(4-N, N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類, トリフェニルアミン, ポリ-N-ビニルカルバゾール, ポリビニルピレン, ポリビニルアントラセン, ポリビニルアクリジン, ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン, ビレン-ホルムアルデヒド樹脂, エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂などの化合物があるが, これらに限られるものではない。

これらの有機電荷移動物質の他に, セレン, セレン-テルル, アモルファスシリコン, 硫化カドミウムなどの無機材料も用いることができる。

また, これらの電荷移動物質は, 1種または2種

以上組合せて用いることができる。電荷移動層に用いられる樹脂は, シリコン樹脂, ケトン樹脂, ポリメチルメタクリレート, ポリ塩化ビニル, アクリル樹脂, ポリアリレート, ポリエステル, ポリカーボネート, ポリスチレン, アクリロニトリル-スチレンコポリマー, アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー, ポリビニルブチラール, ポリビニルホルマール, ポリスルホン, ポリアクリルアミド, ポリアミド, 塩素化ゴムなどの絶縁性樹脂, ポリ-N-ビニルカルバゾール, ポリビニルアントラセン, ポリビニルピレンなどが用いられる。

塗工方法は, スピンコーター, アプリケーター, スプレーコーター, パーコーター, 浸漬コーター, ドクターブレード, ローラーコーター, カーテンコーター, ビードコーター装置を用いて行ない, 乾燥後膜厚は5から50ミクロン, 望ましくは10から20ミクロンになるように塗工されるものが良い。これらの各層に加えて, 帯電性の低下防止, 接着性向上などの目的で下引き層を導電性基板上に設けることができる。下引き層として, ナイロン6, ナイロン66, ナイロン11, ナイロン610, 共重合

ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ゼラチン、ポリウレタン、ポリビニルブチラールおよび酸化アルミニウムなどの金属酸化物が用いられる。また、酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物、窒化ケイ素、炭化ケイ素やカーボンブラッグなどの導電性および誘電性粒子を樹脂中に含有させて調整することも出来る。

本発明の材料は800nm以上および650nmの波長に吸収ピークを持ち、電子写真感光体として複写機、プリンターに用いられるだけでなく、太陽電池、光電変換素子および光ディスク用吸収材料としても好適である。

(実施例)

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。例中で部とは、重量部を示す。

本発明で使用するフタロシアニン誘導体は例えば以下の方法で得ることが出来る。ただし、カッコ外のPcはフタロシアニン残基を、数字は分析による平均置換基数を示す。

参 考 例 2

オキソチタニウムフタロシアニンをクロロメチル化した後に、種々のアミンと反応させて表2に示したフタロシアニン誘導体を得た。

表 2

No	誘 導 体
2--a	$\text{TiOPc}-(\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4)_1.4$
2--b	$\text{TiOPc}-(\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array})_{2.0}$
2--c	$\text{TiOPc}-(\text{CH}_2\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3)_{2.1}$
2--d	$\text{TiOPc}-(\text{CH}_2\text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_6)_1.0$
2--e	$\text{TiOPc}-(\text{CH}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10})_{2.0}$
2--f	$\text{TiOPc}-(\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array} \text{CH}_2)_{2.1}$

参 考 例 1

オキソチタニウムフタロシアニン15部、トリクロルベンゼン500部、塩化アセチルクロライド25部および塩化アルミニウム70部の混合物を60~80℃で8時間攪拌し、その後水中に投入し固形分をろ過、水洗、乾燥し、次式で示される化合物を得た。なお、TiOPc-はオキソチタニウムフタロシアニン残基を示す。



これに、アミン類を公知の方法で反応させることにより、表1に示す種々のフタロシアニン誘導体を得た。

表 1

No	誘 導 体
1--a	$\text{TiOPc}-(\text{COCH}_2\text{C}_2)_1.3$
1--b	$\text{TiOPc}-(\text{COCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5)_{1.1}$
1--c	$\text{TiOPc}-(\text{COCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4)_1.1$
1--d	$\text{TiOPc}-(\text{COCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})_{1.1}$
1--e	$\text{TiOPc}-(\text{COCH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array})_{1.1}$
1--f	$\text{TiOPc}-(\text{COCH}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5)_1.2$

参 考 例 3

常法によりハロゲン化したオキソチタニウムフタロシアニンを表3に示す。

表 3

No	誘 導 体
3--a	$\text{TiOPc}-(\text{Cl})_{4.0}$
3--b	$\text{TiOPc}-(\text{Br})_{12.0}$

参 考 例 4

常法によりクロルスルホン化したオキソチタニウムフタロシアニンに各種のアミンと反応させて表4に示したフタロシアニン誘導体を示した。

(以下 余白)

表 4

No	誘 導 体
4--a	$\text{TiOPc}-(\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array})_{1.3}$
4--b	$\text{TiOPc}-(\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array})_{1.7}$
4--c	$\text{TiOPc}-(\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5)_{0.3}$
4--d	$\text{TiOPc}-(\text{SO}_2\text{NH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array})_{3.1}$
4--e	$\text{TiOPc}-(\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array})_{3.4}$
4--f	$\text{TiOPc} \begin{cases} (\text{SO}_2\text{H})_{0.5} \\ (\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_{1.5} \end{cases}$
4--g	$\text{TiOPc}-(\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array})_{3.5}$
4--h	$\text{TiOPc} \begin{cases} (\text{SO}_2\text{H})_{2.0} \\ (\text{SO}_2\text{NH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array})_{2.0} \end{cases}$
4--i	$\text{TiOPc}-(\text{SO}_2\text{NH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3^-\text{NH}_4^+ \end{array})_{2.5}$

参 考 例 5

次に中心金属をチタニウム (TiO) から他の金属または無金属に代えてフタロシアニン誘導体を作製した。作製したフタロシアニン誘導体を表5に示す。なお、CuPc- は銅フタロシアニン残基、H₂Pc- は無金属フタロシアニン残基、NiPc- はニッケルフタロシアニン残基、AlPc- はアルミニウムフタロシアニン残基、CoPc- はコバルトフタロシアニン残基、VOPc- はバナジルフタロシアニン残基、をそれぞれ示す。

(以下 余白)

表 5

No	誘 導 体
5--a	$\text{CuPc}-(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_{1.2}$
5--b	$\text{H}_2\text{Pc}-(\text{COCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})_{1.1}$
5--c	$\text{NiPc}-(\text{COCH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array})_{1.3}$
5--d	$\text{CuPc}-(\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CO} \end{array})_{1.5}$
5--e	$\text{H}_2\text{Pc}-(\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_5)_{2.4}$
5--f	$\text{CuPc}-(\text{C}_6\text{H}_5)_{3.0}$
5--g	$\text{AlPc}-(\text{C}_6\text{H}_5)_{3.0}$
5--h	$\text{H}_2\text{Pc}-(\text{Br})_{11.0}$
5--i	$\text{CoPc}-(\text{Br})_{9.0}$
5--j	$\text{CuPc}(\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array})_{2.4}$
5--k	$\text{H}_2\text{Pc}-(\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array})_{3.0}$
5--l	$\text{VOPc} \begin{cases} (\text{SO}_2\text{H})_{2.1} \\ (\text{SO}_2\text{NH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array})_{1.9} \end{cases}$

実 施 例 1

フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン150部中で220℃にて4時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除いた。次いで、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製した後にアセトンで精製し、試料を乾燥してオキシチタニウムフタロシアニン (TiOPc) 21.3部を得た。

得られたTiOPc10部に参考例で作製したフタロシアニン誘導体等をそれぞれ表6の割合で添加混合した後に、2℃の97%硫酸200部中に少しずつ溶解し、その混合物を1時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いてこの硫酸溶液を高速攪拌した2000部の氷水中にゆっくりと注水して析出した結晶をろ過する。結晶を酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した後に乾燥してチタニウムフタロシアニン化合物を得た。

(以下 余白)

表 6

実施例	添加剤	重量部
1	1 - b	0.4
2	2 - c	0.7
3	3 - a	0.6
4	4 - f	0.5
5	5 - a	0.4
6	ZnO	0.2

実施例1により得られたチタニウムフタロシアニン化合物のX線回折図を第1図に示す。ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.9° , 15.5° , 23.4° および 25.5° にブロードなX線回折ピークを有する準非結晶性のチタニウムフタロシアニン化合物であった。実施例2～6のX線回折図も実施例1とほぼ同じであった。

次に、電子写真感光体の作成方法を述べる。

共重合ナイロン（東レ製アミランCM-8000）10部をエタノール190部とともにボールミルで3時間混合し、溶解させた塗液を、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に、ワイヤーバーで塗布し

ウムフタロシアニン化合物のX線回折図を第2図に示す。第1図に比べて、わずかにピーク強度は大きくなっているが、ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.9° , 15.5° , 23.4° および 25.5° にブロードなX線回折ピークを有する準非結晶性であった。実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製してその特性を測定した。

実施例 8

実施例1で作製したTiOPcクルード10部に前記3-aのフタロシアニン誘導体0.5部を添加混合した後に、10℃の78%硫酸80部と、10℃以下に保ちながら1時間攪拌する。この溶液を400部の水に注水して析出した結晶をろ過する。結晶を、酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した後に乾燥してチタニウムフタロシアニン化合物を得た。

実施例16～21により得られたチタニウムフタロシアニンとほぼ同じX線回折図を示した。

実施例 9

フタロジニトリル15.4部、4-クロロフタロジニトリル5部、四塩化チタン7.6部をキノリン150部中で220℃にて4時間加熱反応後、水蒸気蒸

た後、100℃で1時間乾燥させて膜厚0.5ミクロンの下引き層を持つシートを得た。

本実施例で得たチタニウムフタロシアニン化合物2部をTHF 97部にポリビニルブチラール樹脂4部（積水化学製BH-3）を溶解した樹脂液とともにボールミルで6時間分散した。

この分散液を下引き層上に塗布し、100℃で30分間乾燥させた後、0.2ミクロンの電荷発生層を形成、次に電荷移動剤として、1-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキシアルデヒド-1', 1'-ジフェニルヒドラゾン10部、ポリカーボネート樹脂（帝人化成製バンライトK1300）10部を塩化メチレン100重量部に溶かした液を電荷発生層上に塗布、乾燥し、15ミクロンの電荷移動層を形成し、電子写真感光体を得て、その特性を測定した。

実施例 7

実施例1と同様の方法でアシッドベースティングして得た析出物を酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した後に、アセトン、溶剤で洗浄して、チタニウムフタロシアニン化合物を得た。得られたチタニ

ウムフタロシアニン化合物のX線回折図を第3図に示す。第1図に比べて、わずかにピーク強度は大きくなっているが、ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.9° , 15.5° , 23.4° および 25.5° にブロードなX線回折ピークを有する準非結晶性であった。実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製してその特性を測定した。

実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製して、その特性を測定した。

実施例 10

実施例3と同様の方法で得たチタニウムフタロシアニン化合物10部、粉碎食塩20部およびポリエチレングリコール8部をニーダーに入れ、60～130℃で8時間磨砕した。その後ろ過、水洗、乾燥して試料を得た。本実施例で得られたチタニウムフタロシアニン化合物のX線回折図を図4に示す。ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.9° , 15.5° , 23.4° および 25.5° に強いX線回折ピークを有していた。このチタニウムフタロシアニン化合物を

ボールミルで15時間磨砕した。X線回折線測定を行ったところ、第1図とほぼ同じ程度の強度を有するブロードなX線回折ピークが得られ、準非結晶性であることがわかった。実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製して、その特性を測定した。

実施例 11

実施例1で得られたTiOPcクルード10部、参考例2で得られた2-aを0.5部、食塩50部およびジエチレングリコール10部をアトライターに入れ8時間磨砕した。実施例1と同様の方法で後処理を行い、チタニウムフタロシアニン化合物を得た。得られたチタニウムフタロシアニン化合物を口過、水洗、乾燥して試料を得た。実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製して、その特性を測定した。電子写真特性は以下の方法で測定した。

静電複写紙試験装置SP-428（川口電機製）により、スタティックモード2、コロナ帯電は-5.2KVで、表面電位（Vo）および5Luxの白色光または1μWに調整した800nmの光を照射して帯電量が1/2まで減少する時間から白色光半減露光量感度（E1/2）を調べた。

表 7

実施例	Vo (-V)	E 1/2 (lux · sec)	E 1/2 at 800nm (μJ/cd)
1	600	0.9	0.38
2	595	0.9	0.37
3	610	0.7	0.30
4	615	0.8	0.34
5	600	0.9	0.38
6	590	0.8	0.33
7	600	0.8	0.34
8	610	0.7	0.30
9	610	0.7	0.31
10	610	0.8	0.33
11	615	0.8	0.35

表7により実施例1～10の感光体は、白色および800nmの光源に対して高感度であることが確認された。

実施例 12

実施例1で作製したチタニウムフタロシアニン化合物をアルミ蒸着したPETフィルム上に10⁻⁴ Torrで蒸着して、0.1ミクロンの電荷発生層を得た。

繰り返し特性の評価は-5.2KV、コロナ線速度120mm/secの条件で帯電、2秒間暗所に放置、5Luxで3秒露光の順で繰り返し、表面電位、残留電位、感度の劣化を測定した。なお残留電位は光照射3秒後の電位である。

また、分光感度は、静電帯電試験装置を用いて、感光体に-5.2KVのコロナ帯電をさせた後、500Wのキセノンランプを光源とし、モノクロメーター（ジョバンイボン製）で単色光として照射し、帯電露光時の光減衰で測定した。

（以下 空白）

その上に、実施例1と同様の方法で電荷移動層を作成して、その特性を測定した。電子写真特性の結果を8表に示す。

表 8

実施例	Vo (-V)	E 1/2 (lux · sec)	E 1/2 at 800nm (μJ/cd)
12	650	0.7	0.32

実施例 13

実施例1で作製したチタニウムフタロシアニン化合物を使用して単層型感光体を作製した。

チタニウムフタロシアニン化合物1部と1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキシアルデヒド-1, 1'-ジフェニルヒドラゾン1部およびポリエステル樹脂（東洋紡製 Vylon 200）6部を塩化メチレン20部とともにボールミルで3時間分散して塗液を作製した。実施例1と同様の方法で作製した下引層を有するフィルム上に、この塗液を塗布した後に乾燥して15ミクロンの膜厚を有する電子写真感光体を得て、その特性を測定した。

コロナ帯電を正帯電（+5.2KV）で印加して測

定する以外は、実施例1と同じ条件で行った。結果を表9に示す。

表 9

実施例	V _o (+V)	E _{1/2} (lux · sec)	E _{1/2} at 800nm (μ J/cm ²)
13	550	0.8	0.36

比較例 1

フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部を230℃で3時間 α -クロロナフタレン150部中で攪拌した後、放冷し、100～130℃で熱時口過し、100℃に加熱した α -クロロナフタレンで洗浄する。さらにメタノールで口過した後水洗してpHが6～8になるまで繰り返す。

得られたウェットケーキをN-メチルピロリドン中で140～150℃で2時間加熱攪拌した後口過し、メタノールで洗浄、そして、乾燥して15.8部のTiOPcを得た。このTiOPcのX線回折図を測定したところ、図5に示される強いX線回折線を持っていた。更にこのTiOPcを電荷発生剤に使用して実施例1と同様の方法で感光体を作製し電子写真特性を測定した。結果を表10に示す。

を有しており、 α 型の低結晶物であった。このTiOPcを電荷発生剤に使用して、実施例1と同様の方法で感光体を作製し、電子写真特性を測定した。

表 10

比較例	V _o (-V)	E _{1/2} (lux · sec)	E _{1/2} at 800nm (μ J/cm ²)
1	580	1.5	0.57
2	550	1.2	0.46
3	575	1.2	0.45

本発明により得られた準非結晶性チタニウムフタロシアニン化合物を使用した感光体の特性に比べて白色光感度、800nm光感度とも劣っていた。

さらに、表面を研磨したガラスプレート上に電荷発生層用に調整した塗液を膜厚0.2ミクロンで塗工して、UV-Vissスペクトルを測定した。

第8図に、その中で代表的な実施例3、比較例1、2、3の結果を示した。実施例3の準非結晶性チタニウムフタロシアニン化合物を使用した場合、600～700(nm)、800～850(nm)の領域に大きな吸収ピークを有しているのに対して、比

比較例 2

フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部を220℃で3時間 α -クロロナフタレン150部中で攪拌した後、口過した。さらに濃アンモニア水200部とともに1時間加熱還流した後アセトンで洗浄した後に乾燥して20.0部のTiOPcを得た。このTiOPcのX線回折図を第6図に示す。X線回折ピークより α 型であることがわかった。このTiOPcを電荷発生剤に使用して実施例1と同様の方法で感光体を作製し電子写真特性を測定した。

比較例 3

比較例2で得られたTiOPc10部を2%の97%硫酸中に少しずつ溶解し、その混合物を1時間5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて、この硫酸溶液を高速攪拌した2000部の氷水中にゆっくりと注水して析出した結晶を口過して酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した後に乾燥してTiOPcを得た。本比較例3により得られたTiOPcのX線回折図を第7図に示す。X線回折図上にブロードなピークは得られているが、ブラッグ角度の7.5°、16.3°および25.3°にX線回折ピーク

比較例1は λ_{max} = 約770(nm)であり、それ以上、以下で吸収は小さくなっている。比較例2は λ_{max} = 約830(nm)であり吸収は比較例1より大きい。600～770(nm)の領域での吸収は小さい。また比較例3も2とほぼ同じである。

さらに、実施例3、比較例1、2、3で作製した感光体の分光感度を第9図に示す。実施例3は、600～850(nm)の範囲で、高感度に加えてほぼ一定の感度を有しているが、比較例1は低感度であり、800(nm)以上で感度が低下しているために半導体レーザーの波長範囲で安定感度を有しているとは言えない。比較例2、3は比較例1より感度は良いが、実施例3より低感度であり、さらに700(nm)以下の波長では感度低下が激しい。本実施例1～12は多少の感度差はあるが、実施例3と同じく600～850(nm)ではほぼ一定の感度を有していた。

さらに、本実施例で作成した感光体を、コロナ帯電器、露光部、現像部、転写帯電部、除電露光部およびクリーナーを持つ電子写真方式の複写機のドラムに貼り付けた。この複写機の暗部電位を-650

V. 明部電位を -150 V に設定し、 5000 枚の繰り返し耐久試験の後、画像を比較した。

5000 枚の耐久試験の結果、実施例1～12は極めて美しい画像が得られた。しかし、比較例1、2は初期画像に比べて 5000 回繰り返し後の画質は、繰り返しでの帯電性の低下に伴う印字濃度の低下および白斑点、黒斑点の数が増加している。実施例1～5で作成された感光体は、 5000 回繰り返し後も初期印字濃度を保ち、白斑点、黒斑点もほとんど見とめられない美しい画像が得られた。本発明で得られた電子写真感光体は、LEDの発振波長領域の 650 nm および半導体レーザーの発振波長領域の 800 nm で $0.4\text{ }\mu\text{ J}/\text{cm}^2$ 以上の高感度を有していることがわかる。

(発明の効果)

本発明により得られたチタニウムフタロシアニン化合物の準非結晶性の材料を電荷発生剤として使用することにより、高感度、繰り返しでの安定性の良い電子写真感光体を得ることが出来た。それにより、安定して美しい画像を得ることも可能となり、 750 nm 以上の長波長領域および 650 nm で高感度を有

することから、半導体レーザーおよびLEDを光源とするプリンター用感光体として最適である。

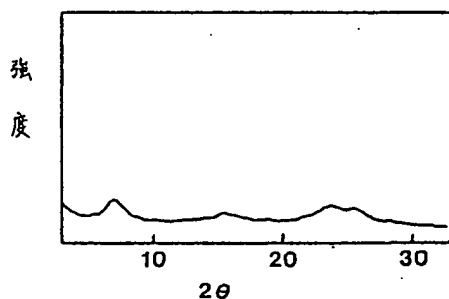
4. 図面の簡単な説明

第1～4図は、それぞれ実施例1、7、8、9で得られた、チタニウムフタロシアニン化合物のCu K α 線を用いたX線回折図、第5図は比較例1、第6図は比較例2、第7図は比較例3により得られたオキソチタニウムフタロシアニンのCu K α 線を用いたX線回折図、第8図は、実施例3、比較例1、2および3の電荷発生層のUV-Visスペクトル、第9図は実施例3、比較例1、2および3の分光感度、をそれぞれ表す。

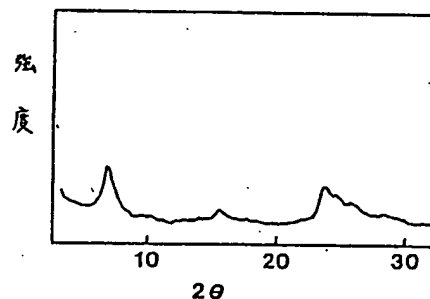
特許出願人

東洋インキ製造株式会社

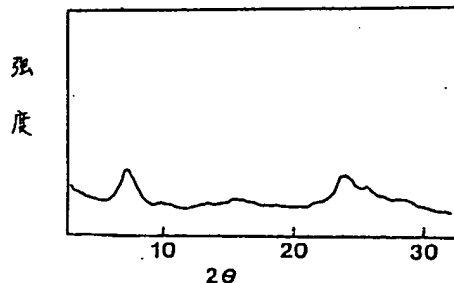
第 1 図



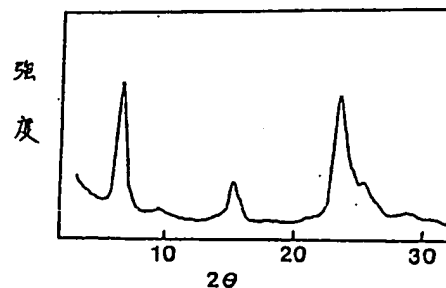
第 3 図



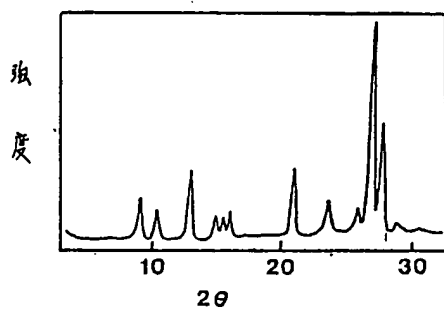
第 2 図



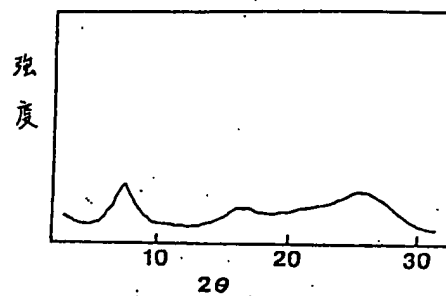
第 4 図



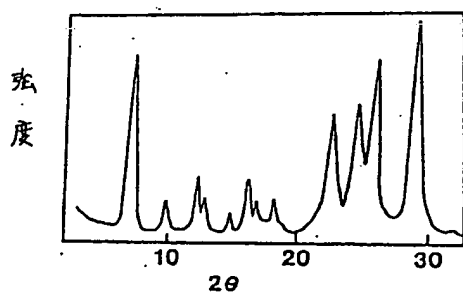
第 5 圖



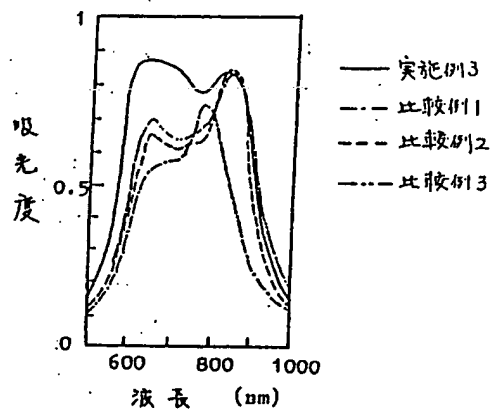
第 7 圖



第 6 圖



第 8 圖



第 9 圖

